

PCT/EP 99/05757

09/762579
99/EP99/PCT

REC'D 24 SEP 1999

WIPO PCT

EJtu

IA 125165

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:
UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

July 19, 1999

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/096,253

FILING DATE: August 12, 1998

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



T. LAWRENCE
Certifying Officer

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

This is a regular filing a PROVISIONAL APPLICATION under 37 C.F.R. 1.53(b)(2)

JCS41 U.S. PTO
60/096253
06/11/98

Docket Number	L.P. 1799		Type a plus sign (+) inside this box →		+
INVENTOR(s)/APPLICANT(s)					
LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)		
DAUM	Ulrich		Hofstetten, Switzerland		
FALCHETTO	Alessandro		Monte Crestese, Italy		
TITLE OF THE INVENTION					
UNGESATTIGTES OLIGOPHENOLCYANATE					
CORRESPONDENCE ADDRESS					
Virgil H. Marsh Fisher, Christen & Sabol Suite 300 1019 19 th Street, NW Washington					
STATE	DC	ZIP CODE	22036	COUNTRY	USA
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)					
<input checked="" type="checkbox"/> Specification Number of pages <u>9</u> <input type="checkbox"/> Small Entity Statement <input type="checkbox"/> Drawings Number of sheets _____ <input type="checkbox"/> Other (specify) _____					
METHOD OF PAYMENT (check one)					
<input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees <input checked="" type="checkbox"/> The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees (deficiencies) and credit overpayments to Deposit Account No.: <u>06/1110</u>				PROVISIONAL FILING FEE AMOUNT (\$) \$150.00	

The invention was made by an agency of the United States Government or under contract with an agency of the United States Government.

No
 Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully submitted,

SIGNATURE: Virgil H. Marsh

DATE: 8/11/98

TYPED OR PRINTED NAME: Virgil H. Marsh Registration No. (if appropriate): 23,083

Additional inventors are being named on separately numbered sheets hereto.
 Send fee and completed forms to: Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, DC 20231

JCS41 U.S. PTO
60/096253
06/11/98

PROVISIONAL APPLICATION

H 124-018-99

L.P. 1799

Erstanmeldung

Anmeldenummer:

Anmeldetag:

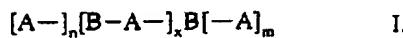
LONZA AG, Münchensteinerstrasse 38, CH-4052 Basel

Ungesättigte Oligophenoicyanate

EDDIE 2000 - 08/12/98

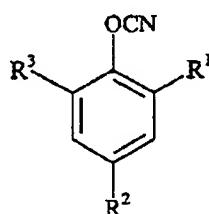
1
Beschreibung

Die Erfindung betrifft Oligophenolcyanate der allgemeinen Formel

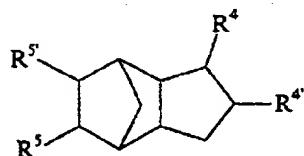


5

Hierin bedeutet A jeweils eine Gruppe der Formel



10 und B jeweils eine Gruppe der Formel



R¹, R² und R³ bedeuten an jeder Gruppe A unabhängig von den anderen jeweils Wasser-
15 stoff oder eine Bindung zu einer Gruppe B, mit der Massgabe, dass jede Gruppe A entwe-
der eine oder zwei Bindungen zu B besitzt.

Sowohl R⁴ und R^{4'} als auch R⁵ und R^{5'} bedeuten an jeder Gruppe B unabhängig von den
anderen jeweils entweder gemeinsam eine direkte Bindung oder in beliebiger Reihenfolge
Wasserstoff und eine Bindung zu einer Gruppe A, mit der Massgabe, dass jede Gruppe B
20 entweder eine oder zwei Bindungen zu A besitzt.

Die Indices m und n sind 0 oder 1 und x ist eine ganze Zahl von 0 bis 10, mit der Mass-
gabe, dass wenigstens eine der Zahlen m, n und x von 0 verschieden ist und m und n nicht
beide gleichzeitig 1 sind.

ECCODESIGN - DEDALEUM

M 24 006-99

Die Erfindung betrifft insbesondere auch Germanische solcher Verbindungen untereinander und/oder mit solchen Verbindungen der Formel I, in denen abweichend von den oben-stehenden Definitionen m und n beide 1 sind.

5 Gesättigte Oligophenolcyanate der allgemeinen Formel I, in denen abweichend von den
Verbindungen gemäss der vorliegenden Erfindung m und n beide 1 sind, sind z. B. aus
EP-A-0 147 548 bekannt und werden von der Firma Dow Chemical Co. unter der Be-
zeichnung XU71787 vertrieben. Diese Verbindungen besitzen keine olefinischen Doppel-
bindungen und können daher nur durch Cyclotrimerisierung der Cyanatgruppen oder
10 Reaktion mit funktionellen Gruppen anderer Verbindungen polymerisieren. Die Cyclotri-
merisierung erfordert die Anwesenheit von Katalysatoren und/oder hohe Temperaturen. Es
ist dagegen oft wünschenswert, eine teilweise Aushärtung bzw. Vernetzung beispielsweise
durch Bestrahlung bei Raumtemperatur zu erzielen. Außerdem besitzen diese bekannten
15 Verbindungen eine relativ hohe Viskosität, was für manche Anwendungen ungünstig ist.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, Oligophenolcyanate bereitzustellen,
welche eine niedrige Viskosität besitzen und ohne weitere Zusätze bei Raumtemperatur
(teil-)polymerisierbar bzw. vernetzbar sind, beispielsweise durch strahleninduzierte Radi-
kalreaktionen.

20 Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe durch die ungesättigten Oligophenolcyanate der
Formel I gemäss Patentanspruch 1 gelöst. Diese besitzen im Molekül wenigstens eine ole-
finische Doppelbindung (R^4-R^4 und/oder R^5-R^5 gemäss Formel I), die eine radikalische
Polymerisation erlaubt.

25 Die olefinischen Doppelbindungen sind in Gruppen der Formel

卷之三



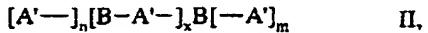
enthalten.

M 24.08.99

3

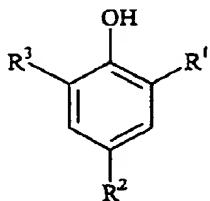
Der Polymerisationsgrad x liegt vorzugsweise zwischen 0 und 5, besonders bevorzugt zwischen 0 und 3.

Die erfundungsgemäßen ungesättigten Oligophenolcyanate können hergestellt werden,
5 indem ein Oligophenol der allgemeinen Formel



worin A' eine Gruppe der Formel

10



ist und B , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , m , n und x die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, in Gegenwart eines tertiären Amins mit Chlorcyan umgesetzt wird. Oligophenole
15 der Formel II sind von der Firma Borden Chemical Inc. unter den Bezeichnungen ESD-X1 bis -X5, ESD-472C und ESD-473C erhältlich. Es handelt sich hierbei um Kondensationsprodukte von Dicyclopentadien (dimeres Cyclopentadien) und Phenol, die als Gemisch isomerer und/oder homologer Verbindungen vorliegen und ausserdem noch Anteile von gesättigten Verbindungen mit $m = n = 1$ enthalten.

20

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Oligophenolcyanate wird vorzugsweise bei einer Temperatur von weniger als 10°C in einem polaren Lösungsmittel wie beispielsweise Butylacetat und/oder Aceton oder Methylcetylketon oder in Mischungen dieser Lösungsmittel durchgeführt. Besonders bevorzugt sind Reaktionstemperaturen unter 0°C , beispielsweise
25 -10°C . Vorteilhaft werden pro OH-Äquivalent des Oligophenols II 1,0–1,1 mol tertiäres Amin und 1,0–1,2 mol Chlorcyan eingesetzt. Als tertiäres Amin ist Triethylamin besonders bevorzugt.

DEUTSCHE PATENT- UND MARKENOFFICE

Die erfindungsgemässen ungesättigten Oligophenolcyanate weisen bei der Verarbeitungstemperatur eine niedrige Viskosität auf und ergeben Polytriazinharze mit besonders niedriger Dielektrizitätskonstante. Sie eignen sich beispielsweise als Matrixmaterial für die Herstellung von faserverstärkten Composites, insbesondere für Bauteile in der Luft- und

5 Raumfahrttechnik oder Basismaterialien zur Herstellung von Leiterplatten. Wegen ihrer niedrigen Viskosität und der Möglichkeit, sie durch energiereiche Strahlen (UV, Röntgen-, γ- oder Elektronenstrahlen) zu polymerisieren, eignen sie sich weiterhin für (Photo-) Lithographielacke, Lötstopmasken für Leiterplatten oder sonstige strahlenhärtbare Lacke und Beschichtungen.

10

Das folgende Beispiel verdeutlicht die Herstellung der erfindungsgemässen Oligophenolcyanate, ohne dass darin eine Einschränkung zu sehen ist.

15 **Beispiel**

In *n*-Butylacetat/Aceton (*v/v* = 80:20) wurde Oligophenol ESD-X3 (Borden Chemical Inc.) zu einer 15%igen Lösung aufgelöst. Die Lösung wurde auf -10 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 105% der berechneten Menge Triethylamin und dann innerhalb von

20 30 min mit 110% der berechneten Menge Chlorcyan versetzt. Nach weiteren 30 min Reaktionsdauer wurde das Gemisch zur Entfernung der gebildeten Ammoniumsalze zweimal bei 30 °C mit Wasser extrahiert und dann zur Entfernung des Lösungsmittels und des Nebenprodukts *N,N*-Diethylcyanamid zweimal über einen Fallfilmverdampfer gegeben.

25 **Ausbeute:** ca. 100%

Eigenschaften:

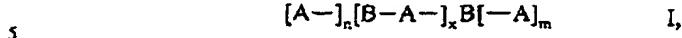
Viskosität: 165 mPa·s (bei 125 °C)

Umsetzungsgrad (Phenol → Cyanat) >98%

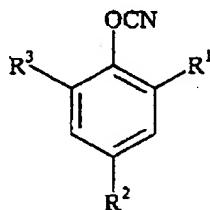
Gelierzeit 25 min (bei 200 °C)

30 **Carbamate** <1%

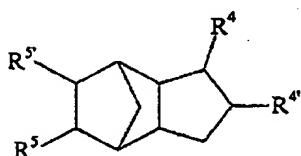
N,N-Diethylcyanamid <2000 ppm

Patentansprüche**1. Ungesättigte Oligophenolcyanate der Formel**

wobei A jeweils eine Gruppe der Formel



10 und B jeweils eine Gruppe der Formel



15 ist,

worin R¹, R² und R³ jeweils Wasserstoff oder eine Bindung zu einer Gruppe B bedeuten, mit der Massgabe, dass jede Gruppe A entweder eine oder zwei Bindungen zu B besitzt;

20 sowohl R⁴ und R^{4'} als auch R⁵ und R^{5'} jeweils entweder gemeinsam eine direkte Bindung oder Wasserstoff und eine Bindung zu einer Gruppe A bedeuten, mit der Massgabe, dass jede Gruppe B entweder eine oder zwei Bindungen zu A besitzt;

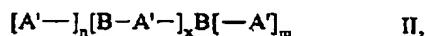
m und n 0 oder 1 sind und x eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist, mit der Massgabe, dass wenigstens eine der Zahlen m, n und x von 0 verschieden ist und m und n nicht beide gleichzeitig 1 sind,

EPODESS-DB4200

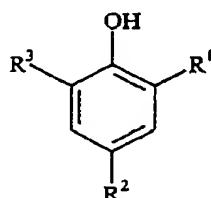
6
M 24.000.00

sowie deren Gemische untereinander und/oder mit solchen Verbindungen der Formel I, in denen abweichend von den obenstehenden Definitionen n und m beide 1 sind.

2. Oligophenolcyanate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass x 0 bis 5 ist.
5
3. Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Oligophenolcyanaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Oligophenol der allgemeinen Formel



10
worin A' eine Gruppe der Formel



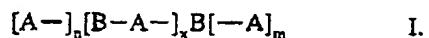
15 ist und B, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R^{5'}, m, n und x die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, in Gegenwart eines tertiären Amins mit Chlorcyan umgesetzt wird.

⑧
20
4. Verwendung der ungesättigten Oligophenolcyanate gemäß Anspruch 1 als Matrixmaterial für faserverstärkte Composites.
5. Verwendung der ungesättigten Oligophenolcyanate gemäß Anspruch 1 als strahlenhärtbare Lacke und Beschichtungen.

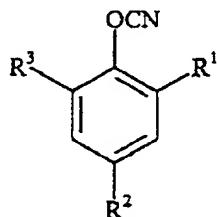
Zusammenfassung

Beschrieben werden ungesättigte Oligophenolcyanate der allgemeinen Formel

5

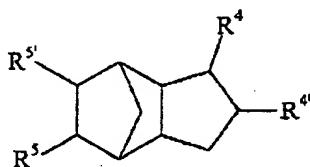


Darin bedeutet A jeweils eine Gruppe der Formel



10

und B jeweils eine Gruppe der Formel



15 worin R^1 , R^2 und R^3 jeweils Wasserstoff oder eine Bindung zu einer Gruppe B bedeuten und entweder eine oder zwei Bindungen zu B vorhanden sind, und sowohl R^4 und R^6 als auch R^5 und R^5' jeweils entweder gemeinsam eine direkte Bindung oder Wasserstoff und eine Bindung zu einer Gruppe A bedeuten, wobei entweder eine oder zwei Bindungen zu A vorhanden sind. Die Indices n und m sind 0 oder 1, jedoch nicht beide gleichzeitig 1, und x ist eine ganze Zahl von 0 bis 10, wobei wenigstens eine der Zahlen m, n und x von 0 verschieden ist.

20

60006253 - 081208

Die ungesättigten Oligophenolcyanate können durch Umsetzung der entsprechenden Oligophenole mit Chlorcyan hergestellt werden. Sie besitzen eine niedrige Viskosität und sind auf Grund der vorhandenen Doppelbindungen radikalisch härtbar. Sie eignen sich insbesondere als Matrixmaterial für faserverstärkte Composites und für strahlenhärtbare

5 Lacke und Beschichtungen.

10

15

20

25

Basel, 11. August 1998

SREP / Dr. N. Riegler

SRIEGLER - RECHENBERG



124-100-99

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Docket: L.P. 1799

Applicant : Ulrich DAUM et al.
Serial No. : 60/096,253
Filed : 08/12/98
For : UNSATURATED OLIGOPHENOL CYANATES

TRANSMITTAL LETTER

Assistant Commissioner for Patents
Box Missing Parts
Washington, D.C. 20231

Sir:

In response to the communication entitled: "Notice To File Missing Parts Of Application - Filing Date Granted", dated September 14, 1998, (copy attached), there is attached herewith a translation of the above-identified application into English.

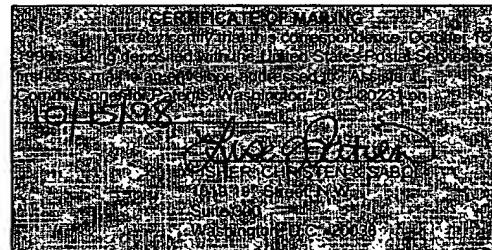
Also attached is a check in the amount of \$130.00. In the event of any additional charges, the Assistant Commissioner for Patents is authorized to charge Deposit Account No. 06-1110 (a duplicate of this letter is attached for such a purpose).

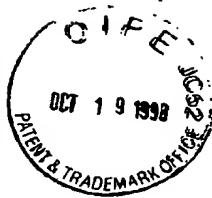
Respectfully submitted,

A handwritten signature in cursive ink that reads "Virgil H. Marsh".

Virgil H. Marsh, Reg. No. 23,083
Attorney for Applicants

Fisher, Christen & Sabol
Suite 300
1019 19th Street, N.W.
Washington, D.C. 20036
Tel.: (202) 659-2000
October 15, 1998





H 248700
60/0957
VIRIC L... et al.

#3

L.P. 1799, Europe
Application number:

Original Application
Filing date:

LONZA AG, Münchensteinerstrasse 38, CH-4052 Basel

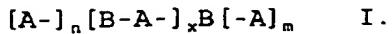
Unsaturated oligophenol cyanates

SEARCHED SERIALIZED INDEXED
SEARCHED SERIALIZED INDEXED

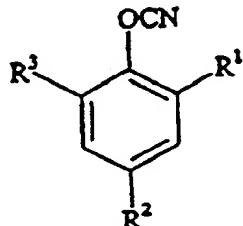
M-24-08-99

Description

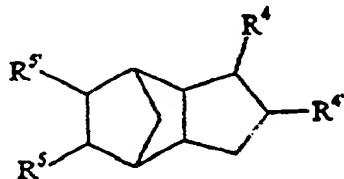
The invention relates to oligophenol cyanates of the general formula



5 In this formula, A is in each case a group of the formula



and B is in each case a group of the formula



R^1 , R^2 and R^3 on each group A independently of the others are in each case hydrogen or a bond to a group B with the proviso that each group A has either one or two bonds

10 to B.

Both R^4 and $R^{4'}$, and R^5 and $R^{5'}$, on each group B independently of the others, are in each case either together a direct bond or, in any desired order, are hydrogen and a bond to a group A with the proviso that each group B has

15 either one or two bonds to A.

The indices m and n are 0 or 1 and x is an integer from 0 to 10 with the proviso that at least one of the numbers m , n and x is other than 0 and m and n are not both at the same time 1.

20 The invention also relates in particular to mixtures of such compounds with one another and/or with those compounds of the formula I in which m and n deviate

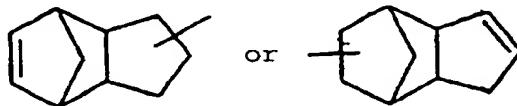
SEARCHED - INDEXED -

from the above definitions by both being 1.

Saturated oligophenol cyanates of general formula I in which m and n deviate from the compounds of the present invention by both being 1 are known, for example, from EP-A-0 147 548 and are marketed by the Dow Chemical Co. under the designation XU71787. These compounds do not have any olefinic double bonds and are therefore able to polymerize only by cyclotrimerization of the cyanate groups or by reaction with functional groups of other compounds. The cyclotrimerization requires the presence of catalysts and/or high temperatures. In contrast it is often desirable to achieve partial curing or crosslinking by means, for example, of irradiation at room temperature. In addition, these known compounds have a relatively high viscosity, which is unfavourable for some applications.

The object of the present invention was therefore to provide oligophenol cyanates which have a low viscosity and which without further additives can be (partially) polymerized or crosslinked at room temperature by means, for example, of radiation-induced free-radical reactions.

In accordance with the invention this object is achieved by the unsaturated oligophenol cyanates of the formula I in accordance with Claim 1. The molecule of these compounds has at least one olefinic double bond (R^4-R^4' and/or R^5-R^5' according to formula I) which permits free-radical addition polymerization. The olefinic double bonds are present in groups of the formula

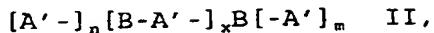


The degree of polymerization, x, lies preferably between 0 and 5 and, with particular preference, between 0 and 3.

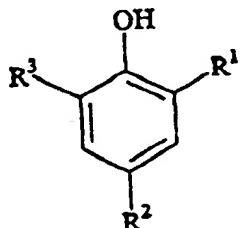
The unsaturated oligophenol cyanates of the

M 24 - 06 - 99

invention can be prepared by reacting an oligophenol of the general formula



in which A' is a group of the formula



5 and B, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R^{5'}, m, n and x are as defined in Claim 1, is reacted with cyanogen chloride in the presence of a tertiary amine. Oligophenols of formula II are obtainable from Borden Chemical Inc. under the designations ESD-X1 to -X5, ESD-472C and ESD-473C. The
10 compounds concerned here are condensation products of dicyclopentadiene (dimeric cyclopentadiene) and phenol, which are present as a mixture of isomeric and/or homologous compounds and also contain fractions of saturated compounds where m = n = 1.

15 The preparation of the oligophenol cyanates of the invention is preferably carried out at a temperature of less than 10°C in a polar solvent such as butyl acetate and/or acetone or methyl ethyl ketone, for example, or in mixtures of these solvents. Particularly preferred reaction temperatures are below 0°C - for
20 example, -10°C. It is advantageous to employ 1.0-1.1 mol of tertiary amine and 1.0-1.2 mol of cyanogen chloride per OH equivalent of the oligophenol II. A particularly preferred tertiary amine is triethylamine.

25 The unsaturated oligophenol cyanates of the invention have a low viscosity at processing temperature and produce polytriazine resins having a particularly low dielectric constant. They are particularly suitable, for example, as matrix material for the production of fibre-reinforced composites, especially for components in
30

PCT/GB99/00226

aerospace technology, or as base materials for the production of circuit boards. Owing to their low viscosity and capacity for polymerization by means of high-energy radiation (UV, X-rays, γ -rays or electron beams), they are also suitable for (photo)lithographic varnishes, solder resists for circuit boards, or other radiation-curable lacquers and coatings.

The following example illustrates the preparation of the oligophenol cyanates of the invention without constituting any restriction.

Example

Oligophenol ESD-X3 (Borden Chemical Inc.) was dissolved in *n*-butyl acetate/acetone (*v/v* = 80:20) to give a 15% strength solution. The solution was cooled to -10°C and, at this temperature, 105% of the calculated amount of triethylamine and then, over the course of 30 minutes, 110% of the calculated amount of cyanogen chloride were added. After a further 30 minutes of reaction, the mixture was subjected to extraction with water, twice at 30°C, in order to remove the ammonium salts formed, and was then passed twice through a falling-film evaporator in order to remove the solvent and the by-product, *N,N*-diethylcyanamide.

Yield: about 100%

Properties:

viscosity: 165 mPa·s (at 125°C)

degree of reaction (phenol \rightarrow cyanate) > 98%

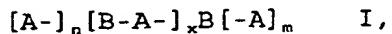
gel time 25 min (at 200°C)

carbamates < 1%

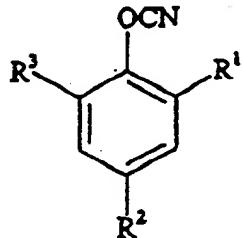
N,N-diethylcyanamide < 2000 ppm

Claims

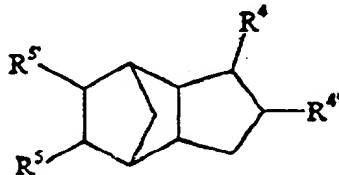
1. Unsaturated oligophenol cyanates of the formula



in which A is in each case a group of the formula



5 and B is in each case a group of the formula



wherein R¹, R² and R³ are in each case hydrogen or a bond to a group B with the proviso that each group A has either one or two bonds to B;

both R⁴ and R^{4'}, and R⁵ and R^{5'} are in each case either 10 together a direct bond or are hydrogen and a bond to a group A with the proviso that each group B has either one or two bonds to A;

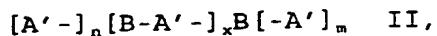
the indices m and n are 0 or 1 and x is an integer from 0 to 10 with the proviso that at least one of the numbers 15 m, n and x is other than 0 and m and n are not both at the same time 1, and mixtures thereof with one another and/or with those compounds of the formula I in which n and m deviate from the above definitions by both being 1.

2. Oligophenol cyanates according to Claim 1, 20 characterized in that x is from 0 to 5.

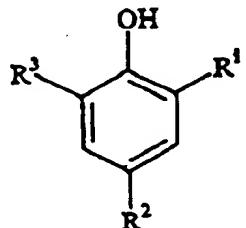
3. Process for preparing unsaturated oligophenol

6

cyanates according to Claim 1, characterized in that an oligophenol of the general formula



in which A' is a group of the formula



5 and B, R¹, R², R³, R⁴, R^{4'}, R⁵, R^{5'}, m, n and x are as defined in Claim 1, is reacted with cyanogen chloride in the presence of a tertiary amine.

4. Use of the unsaturated oligophenol cyanates according to Claim 1 as matrix material for fibre-reinforced composites.

5. Use of the unsaturated oligophenol cyanates according to Claim 1 as radiation-curable varnishes, resists, lacquers and coatings.

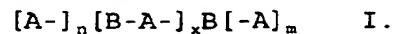
EPODEGEGE - DEPATENT

Jeh

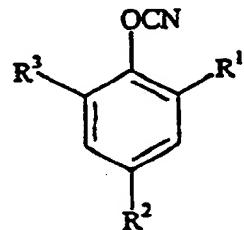
11-24-06-98

Abstract

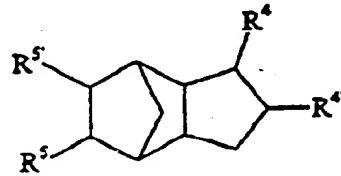
A description is given of unsaturated oligophenol cyanates of the general formula



In this formula, A is in each case a group of the formula



and B is in each case a group of the formula



in which R¹, R² and R³ are in each case hydrogen or a bond to a group B and there are either one or two bonds to B, and both R⁴ and R^{4'} and also R⁵ and R^{5'} in each case are either together a direct bond or hydrogen and a bond to a group A, there being present either one or two bonds to A. The indices m and n are 0 or 1, but not both at the same time 1, and x is an integer from 0 to 10, with at least one of the numbers m, n and x being other than 0.

The unsaturated oligophenol cyanates can be prepared by reacting the corresponding oligophenols with cyanogen chloride. They are of low viscosity and owing to the double bonds present can be subjected to free-radical curing. They are particularly suitable as a matrix material for fibre-reinforced composites and for radiation-curable lacquers and coatings.

20006255-094208